

Preforming system

Patent number: TW245734B
Publication date: 2005-12-21
Inventor: YANO KEIJI (JP); TEZUKA ISAO (JP); KATOH NOBUO (JP); YOSHIDA KOZO (JP)
Applicant: TETRA PAK JAPAN (JP)
Classification:
 - international: **B65B43/04; B65B9/10; B65B9/20; B65B9/22; B65B43/00; B65B9/10; (IPC1-7): B65B49/00**
 - european: **B65B9/20; B65B9/22**
Application number: TW20020122894 20021003
Priority number(s): JP20010312480 20011010

Also published as:

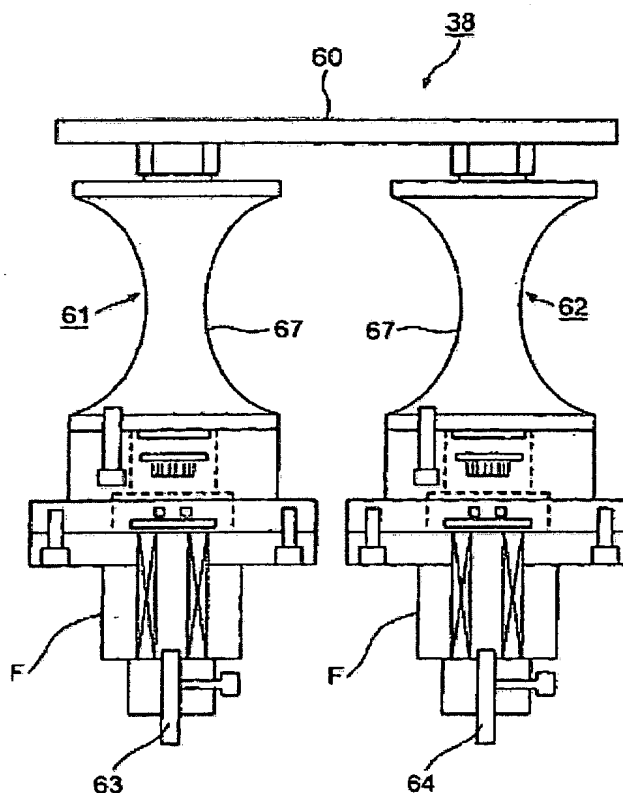
EP1442979 (A1)
 WO03033352 (A1)
 US2004248719 (A1)
 JP2003112704 (A)
 CN1564768 (A)

Report a data error here

Abstract of TW245734B

An object is to provide a preforming device allowing smooth travel of a packaging material (11). The preforming device includes first to fourth guides (34 to 37) for forming a web-like packaging material (11) into a tubular packaging material (11); a longitudinal sealing device (41) for longitudinally sealing the tubular packaging material (11); a drive unit; and a tube guide device (38) disposed in such a manner as to surround the tubular packaging material (11), and guiding the tubular packaging material (11) while being driven by means of the drive unit. Activation of the drive unit causes the tube guide device (38) to guide and feed the packaging material (11), thereby preventing the tube guide device (38) from resisting travel of the packaging material (11). Thus, the tube guide device (38) does not yield a braking effect, thereby allowing smooth travel of the packaging material (11). Also, high tension along the traveling direction of the packaging material (11) does not arise in the packaging material (11) when the packaging material (11) travels between the tube guide device (38) and the first or second sealing jaw device (44 or 45).

FIG. 4



公 告 本

245734

第94102437號初審引證附件

申請日期	82. 02. 03.
案 號	82100724
類 別	

84. 1. -6 claim 修正本

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
~~新型~~專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 創作 名稱	中 文	阻 燃 性 聚 醯 胺 基 底 組 合 物
	英 文	COMPOSITIONS A BASE DE POLYAMIDE IGNIFUGE
二、發明人 創作	姓 名	1 伊 夫 斯 · 邦 尼 2 傑 克 · 雷 布 南
	籍 貫 (國籍)	均 法 國
	住、居所	1 法 國 布 林 奈 斯 市 珍 納 洛 路 4 號 2 法 國 聖 - 詹 尼 斯 . 拉 華 市 克 雷 曼 西 亞 大 道 38 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	法 商 隆 寶 蘭 化 學 公 司
	籍 貫 (國籍)	法 國
	住、居所 (事務所)	法 國 考 比 沃 市 保 羅 杜 默 路 25 號
	代表人 姓 名	莫 瑞 斯 · 托 里 特

四、中文發明摘要(發明之名稱：阻 燃 性 聚 醯 胺 基 底 組 合 物)

本發明是有關於以聚醯胺為基底的組合物，並藉由紅磷達到阻燃性效果。

更特別的是本發明亦有關於包含有諸如氧化鋅、硼酸鋅和／或硫化鋅的鋅化合物之組合物，主要是為了降低此組合物對金屬或是合金的腐蝕性以及減低組合物中成份的遷移現象。

更特別的是，此組合物可用於模製件的生產上。

英文發明摘要(發明之名稱："COMPOSITIONS A BASE DE
POLYAMIDE IGNIFUGE")

The present invention relates to a composition which is based on polyamide and flame-retarded by means of red phosphorus.

It relates more particularly to a composition which comprises a zinc compound such as a zinc oxide, a zinc borate and/or a zinc sulphide in order to lower the corrosiveness of the composition towards metals or an alloy and to reduce migration phenomena of the components of the composition.

It is used more particularly for the

附註：本案已向

國(地區)申請專利、申請日期：

案號：

法

1992.2.18

92 02067

四、中文發明摘要(發明之名稱：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

錄

英文發明摘要(發明之名稱：

production of moulded articles.

附註：本案已向

國(地區)申請專利、申請日期：

案號：

五、發明說明 (1)

本發明是有關於以聚醯胺為基底的新組合物，並藉由紅磷達到阻燃性效果，特別而言，此組合物可被用來在電子上和電子工業上的製品製造上，更特別的是亦有關於可使製品達到阻燃性的組合物，此製品因此可以提供較佳的性質，特別是有關於防火性、彈性回復性以及弧徑和表面外觀的抵抗性上，以及具有低的腐蝕性。

被大家所熟知的是在以聚醯胺為基底的組合物中加入紅磷則可使其有可能達高度的阻燃性。

在美國專利 No. 3,883,475 所描述的以阻燃性聚醯胺為基底之組合物，其目的是為了防止高毒性磷化氫 (phosphine) 的釋出，主要是因為在聚合物中存在有少量的水份以及為了轉化 (conversion) 而需要高熱的作用下會使紅磷發生歧化 (disproportionation) 作用而生成磷化氫，因此在組合物中加入有利的氧化銅之金屬化合物。

在法國專利 No. 2,367,100 中提出一個改善的方法，乃是使用氧化鎳，而不是 CuO ，除了在防止磷化氫的釋出之有效性外（至少會與使用 CuO 者相等），氧化鎳也可以使製品對於弧徑的抵抗性有特別高的效果（在使用 French Standard NF C 26220 方法的值之內），其會與不包含有任何填充劑的組合物例子具有相同的值或是不會大於 400 伏特，以及會與使用填充有以重量計高過 25% 玻璃纖維之組合物例子具有相同的值或是不會大於 375 伏特。

在法國專利 Nos. 2,553,783 和 2,621,594 中描述以氧化鎳製成的取代性產品（氧化鎳具有些微毒性），其是以

五、發明說明(2)

銅系化合物為基底為組成。利用此輔藥，則以阻燃性聚醯胺為基底的組合物所得到的製品能夠具有較佳的性質，特別是有關於阻燃性質、彈性回復性，對於弧徑的抵抗性均會比使用氧化銅者為佳。

然而，使用紅磷的阻燃性組合物中也可以任意包含有其它成份以防止磷化氫的釋出，這些組合物與相關於以金屬物質為基底的零件會有特定的腐蝕性，而這些以金屬物質為基底的零件為與聚合物相接觸或是在這些製品以此組合物來模製時利用諸如在模製的過程而嵌入聚合物中。這些現象特別是在用於電或電子領域中的模製零件中以支撐金屬接面中被觀察到，例如銅接面。

本發明的目的之一特別是用於克服使用阻燃性聚醯胺為基底之組合物所遭遇到之缺點，其會有好的機械性質和對於電弧徑的抵抗性和對金屬有低的腐蝕性。

在此目標下，本發明提供了一種以聚醯胺為基底之組合物，並且包含有紅磷以做為阻燃劑，其特性也可包含有鋅化合物的添加劑，此鋅化合物可以選自於氧化鋅，含氧之鋅鹽以及硫化鋅。也可以使用這些化合物中至少二種的混合物。

根據本發明的一個較佳具體實例中，鋅化合物的含量若相對於紅磷重量時，則所含鋅的重量介於大約10%和大約100%。此含量較佳為介於20%和80%，更優的是介於40和80%之間。

聚醯胺組合物可以包含有諸如無機填料的填充物。

五、發明說明 (3)

無機填料藉由實例中所提的為無機纖維，例如：玻璃或石棉絨、玻璃微球、硅石、雲母、陶土、膨潤土或是這些化合物的混合物。

根據本發明的另一個較佳特性；鋅化合物為硼酸鋅或是硼酸鋅和氧化鋅的混合物。當其被使用於已填充有玻璃纖維的聚醯胺組合物中時，則這些化合物實質上具有不會影響此組合物之機械性質的優點。因此，填充有玻璃纖維之聚醯胺組合物的衝擊強度實質上並不會因為硼酸鋅的參與而受影響。

根據本發明的一個較佳具體實施例，此組合物包含有硼酸鋅和氧化鋅，其在濃度上是以金屬鋅的重量來描述，以磷的重量計，金屬鋅的含量對於氧化鋅而言為介於 15 和 60 % 之間，而對於硼酸鋅而言則是介於 15 到 40 %。當然，鋅化合物的總濃度則在以上所給的範圍之內。

為了達到阻燃性，適用於本發明的聚醯胺特別而言包括有二將具有 6 到 12 個碳原子飽和脂肪族二羧酸與具有 6 到 12 個碳原子的飽和脂肪族二——級二胺進行聚縮合反應而得到的聚醯胺；將含有從 4 到 12 個碳原子之煙基鏈的 ω -氨基烷酸的直接單一聚縮合反應而得到的聚氨基酸，或者是利用衍生自酸的內醯胺進行水解開環以及聚合反應而得到聚氨基酸；從以上所提到之聚醯胺所使用的起始單體而得到共聚醯胺，其中所謂共聚醯胺的酸性成份可也可以包含有部份的對苯二甲酸和 / 或間苯二甲酸也是可能的；此外也可以包含有這些聚醯胺的混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

下列將描述利用二酸和二胺之聚縮合反應而得到的聚醯胺之例子：耐綸 6,6 (六甲撐二胺和己二酸的聚合物)，耐綸 6,9 (六甲撐二胺和壬二酸的聚合物)，耐綸 6,10 (六甲撐二胺和癸二酸的聚合物) 以及耐綸 6,12 (六甲撐二胺和十二烷二酸的聚合物)。

以下所提到的乃是用來描述所適合所用的聚氨基酸：耐綸 4 (4-氨基丁酸或 γ -丁內醯胺的聚合物)，耐綸 5 (5-氨基戊酸或 δ -戊內醯胺的聚合物)，耐綸 6 (6-己內醯胺的聚合物)，耐綸 7 (7-氨基庚酸的聚合物)，耐綸 8 (辛內醯胺的聚合物)。耐綸 9 (9-氨基壬酸的聚合物)，耐綸 10 (10-氨基癸酸的聚合物)，耐綸 11 (11-氨基十一烷酸的聚合物) 以及耐綸 12 (12-氨基十二烷酸或是十二烷內醯胺的聚合物)。

下面所提的是用來描述所用的共聚醯胺：耐綸 6,6/6,10 (六甲撐二胺，己二酸和癸二酸的共聚物) 以及耐綸 6,6/6 (六甲撐二胺，己二酸和己內醯胺的共聚物)。

在本發明中較佳的阻燃性聚醯胺為耐綸 6,6，耐綸 6,10，耐綸 6，耐綸 6,6/6,10 和耐綸 6,6/6。

本發明所謂“紅磷”的意思是指各種具有顏色的同素異形的磷(紅色、紫羅蘭、或是黑色磷)，而具以紅磷稱之。

一般紅磷所使用的量為了達到阻燃效果，相對於聚醯胺的重量計為介於 1 和 30% 之間，較佳而言，使用的量介於

五、發明說明(5)

乙和15%之間，更佳則是介於4和10%。一般而言，所希望使用的紅磷須有較佳的分離形式，例如具有平均直徑不超過 $200\mu\text{m}$ 的粒子形式，較佳為介於1和 $100\mu\text{m}$ 。

可以使用的紅磷則如上所述的形式或是紅磷粒子外層再塗佈一層所謂的聚合物殼。在這些聚合物中，以下所提到的特別是：環氧樹脂(cf.法國專利No. 2.314,221)，具有順丁烯二酸，反式丁烯二酸或是烯丙基不飽和鍵的聚合物(cf.法國專利No. 2.314,219)，具有熔點介於 50°C 和 90°C 以及分子量低於10,000的飽和聚酯類(cf.法國專利No. 2.373,575)，酚醛清漆型式的熱塑性酚—甲醛聚縮合反應產物(cf.法國專利No. 2.344,615)以及熱塑性酚—異丁醛聚縮合反應產物(cf.歐洲專利應用號No. 82,106329.4，刊行號為0.071,788)，使用熱塑性酚—甲醛聚縮合反應產物於本發明的施行上是一種特別佳的測量。假如需要的話，用於塗佈紅磷粒子所使用聚合物的量可以在寬廣限制內有所改變。一般而言，此量以紅磷總重量比上塗層聚合物混合物為5到50%，其也被指出可以使較大量的塗層聚合物而不會有缺點，其量以紅磷總重量比上塗層聚合物混合物的範圍可高達90%。

加入於本發明組合物中的鋅化物可以各種形式加入之，例如以粉末的形式加入。其也可以結晶形式或是無水或無定形之形式加入之。較優而言，在組合物轉化的溫度和其組合物正常使用溫度下，鋅化合物必須是很穩定的或實質上是很穩定的。此粉末的特性並沒有被嚴格限制。因此，

五、發明說明(6)

在聚醯胺組合物中導入和混合鋅化合物的外形、尺寸和方法之決定乃是利用一般用來生產熱塑性聚合物組合物的標準而定，而此組合物可藉由任何方法來轉化之，例如藉由模製，擠出、注射模塑法。因此，較佳而言，為使用粉末或是具有完美粒子尺寸的物質，當粉末的粒子尺寸較完美時則一般均具有較佳的效果。

用來製造這些組合物的適當方法為傳統上使用於製造以聚醯胺為基底之組合物。

因此，根據本發明之組合物其製備可以利用任何適當的方法將不同的組成份簡單的混合之而得到一種均相的組合物。較佳而言，進行將粉末或是顆粒形式之不同組成份混合時，首先在傳統的混合器中以冷的方式先進行預混合，然後再利用單螺桿或多螺桿擠出機的熱接合作用將全部組成均相化，擠出時較佳是在諸如氮氣或氫氣的惰性大氣下進行之。處理完畢之後，在水中冷卻後可得到棒狀物，此時再將之切成顆粒狀，假如適合的話，儘可能地將顆粒狀物質乾燥。根據本發明之組合物的製備也可將之以顆料形式製成主混合物，其是基於一部份可以阻燃的聚醯胺，紅磷以及鋅化合物為基底，而在使用之前，再將之與剩餘的阻燃性聚醯胺顆粒混合之。

以上所述乃是以其所需要的組合物來定義此組合物，而不是說為了改質這些組合物以得到所要預期的行為而偏離了此發明的範圍。

藉著實例所述，若想要生產模製製品，則根據本發明之

五、發明說明(7)

組合物可包含有不同種類之添加劑：如上所述，其可以包含有補強或是使成膠化填充料，例如：玻璃或是石棉絨、玻璃微球、陶土、硅土、雲母、膨潤土、皂土或是這些物種的混合物。在以上所述的填充料之中，玻璃纖維為最廣為使用者，一般而言，這些纖維具有平均直徑介於1和15 μm ，以及長度介於2和8 mm之間。為了使製品能夠具有最適當的機械性質，則較佳為使用固定尺寸的纖維，例如：環氧樹脂、聚酯樹脂、聚氨基甲酸酯樹脂或是乙烯樹脂，這些樹脂一般會與氨基硅烷型式的結合劑相結合使用。所使用的填充料分率若以組合物中聚醯胺之重量計則可以從10%到60%。

其也可能使用其它的添加劑，例如：潤滑劑，穩定劑，衝擊改質劑，顏料或染料，抗靜電物，結晶劑以及可以用來稱定紅磷的試劑，這些添加劑及其使用在文獻中均有很廣泛的描述討論。

根據本發明之組合物可藉著使用一般所慣用的射出或擠出技術將此組合物轉化成為成品或是半成品。

本發明之組合物若具有紅磷則可以有阻燃性效果，也就是說具有防火的功用，而根據於 "Undexwriters Laboratories" 的 UL94 垂直測試（測試物為1.6mm厚）其可燃性的分類範圍為V0到V1。此種性質與不具有銑化合物之組合物相比較則其有相當的可善。

然而，若存在有銑化合物則可以改善電弧徑的抵抗性（此性質被命名為IRC）此抵抗性在填充有以重量計至少25

五、發明說明(8)

% 的玻璃纖維之組合物例子中則可以大於 600 伏特。

除此之外，本發明的組合物對於諸如銅等的金屬物質之腐蝕性將會比那些不具有鋅化合物之組合物的腐蝕性要低。當組合物含有黑色色料時則可以觀測到有高度之改善效果。此組合物的積極特性將以下列的測試來描述之：

將 150 克包含有組合物之顆粒形式化合物加入於緊密不漏的反應瓶中。

以銅、黃銅、銀和青銀所做成的金屬測試物種將之懸浮於放置有上述化合物的反應瓶中。

將其加熱到 125℃，時間為 336 小時。

腐蝕度的測量乃是測量其測試物種的重量改變（一般均會增加其重量）

其它的性質乃是根據如下的方法來測試之。

— 耐電弧成長性 (IRC)，以伏特來計。

方法為 "KC Technique"，在 DIN 標準 53480/1972 中有所描述。

— 燃燒行為 (UL94)：

根據標準 UL94 來測試其垂直燃燒之方法，測試物種 1.6mm 厚，其評估如下：

- 在相對濕度 50 % 下調整其狀態 48 小時之後，
- 在 70℃ 下調整其狀態 1 星期。

五、發明說明(9)

一、遷移作用：

化合物平版尺寸 100mm x 100mm，厚 3.2mm，置放於含有硫酸溶液中的容器室中以得到濕度為 93%。將此平版處理 17 次 24 小時的循環，其包含有 70℃ 下 8 小時，在 23℃ 下 16 小時。此時將每一片平版以 400 毫升的水在 40℃ 下清洗 4 小時，測量其清洗的水之導電性。

一、單桿式衝擊強度：根據 ISO 標準 179 來測量之。

根據本發明之阻燃性組合物特別適用於製造成形製品，此製品也使用於電子工業上（例如電的和電子工業、家庭用具業、無線電和馬達工業）。由於這些組合物的特性，可使它利用擠出和成膜來生產製品。

本發明將以如下的實例來描述之，其完全沒有限制實例的使用。

本發明之組合物可以將組合物的組成份在 Werner pfleiderer 型 ZSK40 擠出機中混合而得到，而玻璃纖維則使用 Werner ZSB 雙進料螺桿而進料之。

擠出機所具有的螺桿旋轉速度為在 280℃ 下，每分鐘 250 轉，而且物料通過量為 70kg/h。其放氣壓力為 56×10^2 Pa。

所使用的起始物為：

- 一 耐綸 6,6（六甲撐二胺和己二酸的聚合物）：此產物的黏度指數為 133 毫升/克（根據 ISO 標準 R.307 於 1977

五、發明說明(10)

年所出版來測量之，在90%的甲酸中可溶的部份)。

- 以重量計所存在的玻璃纖維量為25%，由Owen Corning Fiberglass公司出售的R23 Dxl玻璃纖維。
- 潤滑劑：以重量計其硬脂酸鋁的濃度為0.4%。
- 由Williams所出售的色料，其商品名為Nigrosine Disol Blackn，以重量計，其存在濃度為1.16%。
- 包含有紅磷的阻燃劑，Wilbright和Wilson所銷售的CPC 400，
- 選自包含有硼酸鋅，硫化鋅和氧化鋅的鋅化合物，這些化合物可以是含有結晶水或是結晶形式。

不同的組合物及其性質則整理於如下的表1中。所描述的濃度相對於最後組合物的質量以化合物的重量計時，則以百分比表示之。氧化鋅為無水氧化物而硼酸鋅為含有結晶水。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

環

A6
B6

遷移作用 單標式衝擊

實 例 PA% 磷 % 鋅化合物 % 黏度 UL94 μ Siemens 強度 kJ/m^2 IRC(V)

參考值	1	2	3	4	5	6	7
PA%	62.34	59.14	59.16	59.74	58.80	58.54	61.18
磷 %	4.2	5.1	4.5	4.2	4.0	4.2	4.8
鋅化合物 %	---	ZnO:1.2	硼酸鋅:2.6	硼酸鋅:2.6	ZnO:1.2	硼酸鋅:2.6	ZnO:2
黏度	150	159	161	147	153	139	137
UL94	V1	V1	V0	V1	V1	V2	V1
μ Siemens	41.1	29.3	24.3	18.5	7	13	5
強度 kJ/m^2	63.2	42.2	49.3	51.1	43.8	40.1	38
IRC(V)	425	475	500	550	575	≤ 600	600

五、發明說明 (11)

表 1

五、發明說明 (12)

另一系列的組合物製造乃是使用外表塗佈有酚-甲醛樹脂的阻燃劑紅磷。此組合物以重量計包含有60%的紅磷，其平均粒徑為20到30 μ m，外層的塗佈者以重量計則為40%的酚-甲醛聚縮合反應產物，其燃點為80℃，分子量為800，所得的結果整理於如下的表2中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (13)

實例	計 PA%	計 磷 %	計 錳 %	計 錳 化合物 %	黏度	UL94	μ Siemens	遷移作用	單 標 式 衝 擊	強度 kJ/m ² IRC(V)
8	64.42	7.6	ZnS:0.32	148	V1	16.5	40	425		
9	63.34	7.6	ZnS:0.5	143	V0	16.4	38	475		
10	61.24	8.5	硼酸 錳:2.6	129	V1	6.5	38.4	350		

表 2

五、發明說明(14)

腐蝕性測試的結果如下(增加測試物種的重量,毫克):

實例	測 試 物 種			
	銅	黃 銅	青 銅	銀
1	5.3	1.3	10	2.2
2	6.5	2	12	1.1
3	4	0.6	2.7	0.1
4	1.5	0.6	1.5	0.4
5	4.6	0.6	1.3	0.1
6	2.3	0.2	10.5	0.2
7	1.1	0.4	1.1	0.1
8	18.2	15.4	12	2.5
9	14	4.3	14.7	2.2
10	8.3	0.8	4	0.2

這些結果清楚地顯示出添加銨化合物對於聚醯胺組合物對金屬的腐蝕性的效應,以及在遷移現象中還原作用之效應。

六、申請專利範圍

245734

1. 一種以聚醯胺為基底並包含有紅磷做為阻燃劑之組合物，其特徵為包含20%至80%的鋅化合物（以鋅的質量對紅磷的質量表示）和無機填充料，且該鋅化合物選自於含有氧之鋅鹽和硫化物。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其特徵為含氧之鋅鹽為硼酸鋅。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其特徵為亦含有氧化鋅，且鋅鹽濃度為15至40%，氧化鋅濃度為15至60%，該濃度係以鋅的質量相對於紅磷的質量表示。
4. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其特徵為包含40至80重量%的鋅化合物（其係以金屬的質量相對於紅磷的質量表示）。
5. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其特徵為將紅磷塗佈有樹脂。
6. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其特徵為所使用的無機填充料為玻璃纖維。
7. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其特徵為其至少包含一種的潤滑劑。
8. 一種模製物件，其係以申請專利範圍第1、2、4、5、6或7項組合物而得。
9. 一種模製物件，其係以申請專利範圍第3項組合物而得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線